

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-112967

(43)Date of publication of application : 04.09.1979

(51)Int.CI.

C08J 9/06

(21)Application number : 53-019912

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.02.1978

(72)Inventor : SHIMIZU SHIZUO

ABE SHUNJI

MATSUDA AKIRA

## (54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC ELASTOMER FOAM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a uniform micro foam having improved heat and weather resistance, by expanding a slightly crosslinked rubber composition obtained by heat-treating a blend of olefin copolymer rubber, an olefin plastic, and a rubber-like material, etc.

**CONSTITUTION:** A) A blend is obtained by mixing a) 90W50 parts of a peroxide crosslinkable-type olefin copolymer rubber (preferably an ethylene-propylene-ethylideneborane copolymer rubber) and b) 10W50 parts by wt. of a peroxide decomposable-type olefin plastic, preferably propylene-ethylene copolymer, with 5W50 parts by wt. of C) a peroxide non-crosslinkable-type rubber-like material, preferably polyisobutylene, and/or d) a softening agent of mineral oil, the total amount of the ingredient a) and b) being 100 parts by wt. The blend is heat-treated dynamically in the presence of an organic peroxide to give a slightly crosslinked rubber-like composition, which is molten by heat with B) a decomposable-type blowing agent, and expanded to give the desired molded article.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁(JP) ⑩特許出願公開  
 ⑪公開特許公報(A) 昭54—112967

⑫Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑬日本分類 ⑭公開 昭和54年(1979)9月4日  
 C 08 J 9/06 25(5) H 501.2 7365—4F  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑮熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法

⑯特 願 昭53—19912  
 ⑰出 願 昭53(1978)2月24日  
 ⑱発明者 清水静雄  
 大竹市本町一丁目2番16号  
 同 阿部俊次

岩国市装束町五丁目12番57号  
 ⑲発明者 松田昭  
 岩国市室の木町一丁目2番3号  
 ⑳出願人 三井石油化学工業株式会社  
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
 ㉑代理人 弁理士 山口和

明細書

1. 発明の名称  
 熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法
2. 特許請求の範囲
  - (1) (a)ペルオキシド架橋型オレフイン系共重合体ゴム90乃至50重量部、(b)ペルオキシド分解型オレフイン系プラスチック10乃至50重量部(ここで(a)+(b)は100重量部になるよう選ぶ)、および(c)ペルオキシド非架橋型ゴム状物質および/または(d)転動油系軟化剤5乃至50重量部とからなる混合物を有機ペルオキシドの存在下で動的に熱処理して得られる程度に架橋されたゴム組成物(A)および分解型発泡剤(B)とからなる発泡性組成物を加熱触解した後、発泡せしめて成形品を得ることを特徴とする熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法。
  - (2) (a)ペルオキシド架橋型オレフイン系共重合体ゴムがエチレン-プロピレン共重合体ゴムもしくはエチレン-アロゼレン-非共轭ジエン共重合体ゴムであることを特徴とする特許

請求の範囲第1項記載の製造方法。

- (3) エチレン-プロピレン-非共轭ジエン共重合体ゴムがエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムであることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の製造方法。
- (4) (a)ペルオキシド架橋型オレフイン系共重合体ゴムのムーニー粘度ML<sub>1+4</sub>(100°C)が40乃至80の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしくは第3項記載の製造方法。
- (5) (b)ペルオキシド分解型オレフイン系プラスチックがアイソタクチックポリプロピレンもしくはプロピレン-α-オレフイン共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (6) (b)ペルオキシド分解型オレフイン系プラスチックのメルトインデンクス(ASTM-D-1238-65T、230°C)が5乃至20であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もしく

は第5項記載の製造方法。

- (7) 有機ペルオキシドが1.3-ビス(トリ-ブチルペルオキシソプロピル)ベンゼンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (8) 有機ペルオキシドの被処理物に対する配合量が0.05乃至1.0質量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (9) ゴム組成物(A)が有機ペルオキシドおよびジビニルベンゼンの存在下で熱処理されて軽度に架橋されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (10) ジビニルベンゼンの被処理物に対する配合量が0.3乃至1.0質量%であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の製造方法。
- (11) (c)ペルオキシド非架橋型オレフイン系ゴム状物質がポリイソブチレンもしくはアチルゴムであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (12) (c)ペルオキシド非架橋型オレフイン系ゴム

- (13) 発泡体の気泡の大部分が独立気泡であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、オレフイン系プラスチックと軽度に架橋されたゴムとからなる熱可塑性エラストマーの低発泡体を製造する方法に関する。従来よりエラストマーの発泡体を製造する方法として、天然ゴムや合成ゴムと架橋剤、発泡剤等を混練し、所定の形状としたのち、加熱して、架橋、発泡させる方法が知られている。しかし、この方法では、一旦ゴムを架橋させた後、発泡させなければならないため、製造工程が複雑で、かつ特別の加熱装置が必要であり、しかも、架橋および発泡工程にかなりの時間を要することから、工業的生産上不利である。近年軟質オレフイン系プラスチック、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、低密度ポリエチレン等の発泡体によるゴムの

特開昭54-112967(2) 状物質の配合量が(a)成分と(b)成分の計100重量部

量部に対し5乃至15重量部の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(13) (d)飲料油系軟化剤の配合量が(a)成分と(b)成分の計100重量部に対し10乃至30重量部の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(14) 分解型発泡剤(B)がアソジカルボンアミドであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(15) ゴム組成物(A)100重量部に対し、分解型発泡剤(B)を0.01ないし5%配合することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(16) 熱可塑性エラストマー発泡体の発泡倍率が1.05ないし1.3倍であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

(17) 熱可塑性エラストマー発泡体の発泡倍率が1.4ないし3.0倍であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

代替の検討が行われている。しかし、軟質オレフイン系プラスチックにはゴムに比べ耐熱性がある、溶融張力が小さいため気泡が粗大となつたり、表面に脱泡痕が残るという2つの大きな欠点があり、用途が大きく制限されている。このような欠点を解消する方法として、オレフイン系プラスチックを放射線照射や化学的架橋剤によりいつたん架橋した後発泡させる技術も既に公知である。しかし、該方法によれば、架橋に要する特別の工程および装置が必要なのであり、ゴムの架橋発泡体の製造方法と同じく経済的に不利である。

一方、軟質オレフイン系プラスチックと架橋ゴムの中間の性能を示すものとして、オレフイン系共重合体ゴムとオレフイン系プラスチックとからなる部分架橋された組成物が熱可塑性エラストマーとして使用できることは、例えば特開昭48-26838号により公知である。しかし、本発明者らの検討によれば、該組成物は溶融時の伸びが劣つており、脱泡しやすく、発泡体が得られてもせいぜい1.2倍程度で、形成される気泡の分散性、均

一性は不良で、脱泡による肌荒れが顕著であつた。この傾向はシンダー温度などの成形条件、発泡剤の分解温度などを変えてほとんど改良効果はみられなかつた。

本発明者らは、上記欠点を解決するため鋭意検討した結果、特定の組成からなるオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系プラスチックを主成分とした程度に架橋されたゴム組成物が押出発泡成形または射出発泡成形が容易であり、得られる気泡が微細でかつ均一であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は(a)ベルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴム90乃至50重量部、(b)ベルオキシド分解型オレフィン系プラスチック10乃至50重量部(ここで(a)+(b)は100重量部になるよう選ぶ)、および(c)ベルオキシド非架橋型ゴム状物質および/または、(d)鉱物油系軟化剤5乃至50重量部とからなる混合物を有機ベルオキシドの存在下で動的に熱処理して得られる程度に架橋されたゴム組成物(A)および分解型発泡剤(B)とからなる組成

物を加熱溶解した後、発泡せしめて成形品を得ることを特徴とする熱可塑性エラストマー発泡体の製造方法である。

本発明における(b)ベルオキシド架橋型オレフィン系共重合体ゴムとは、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共軛ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴムの如く、オレフィンを主成分とする無定形ランダムな弾性共重合体であつて、ベルオキシドと混合し、加熱下に混練することにより架橋して流動性の低下もしくは流動しなくなるゴムをいう。これららのうちではエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共軛ジエンゴム(ここで、非共軛ジエンとは、ジシクロベントジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン等をいう)が好ましく、とくにエチレン-プロピレン-非共軛ジエン共重合体ゴム、なかでもエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが適度な架橋構造を有するゴム組成物(A)が得られる。

る点でとくに好ましい。

共重合体ゴムのムーニー粘度  $ML_{1+4}(100^\circ\text{C})$  は10乃至120、とくに40乃至80が好ましく、ムーニー粘度が10未満では、得られるゴム組成物(A)の溶融強力が低くなり、得られる発泡体の気泡の径が大きくなるため、好ましくない。一方、120を越えるとゴム組成物(A)の流動性が劣り、本発明発泡体の外観を低下さようになるため好ましくない。またゴムの柔軟性(不飽和度)は好ましくは16%以下で、この範囲において、バランスのとれた程度に架橋されたゴム組成物が得られる。

本発明における(b)ベルオキシド分解型オレフィン系プラスチックとは、ベルオキシドと混合し、加熱下で混練することにより熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加するオレフィン系のプラスチックをいい、例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量のα-オレフィンとの共重合体、例えばプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチ

ル-1-ベンテン共重合体等を挙げることができる。混合される(b)オレフィン系プラスチックのメルトインデックス(  $ASTM-D-1258-65T, 230^\circ\text{C}$  )は0.1乃至50、とくに5乃至20の範囲のものが好ましい。

本発明において(b)ベルオキシド分解型オレフィン系プラスチックは、組成物の流動性の向上および耐熱性を向上させる役割を持つ。しかし、組成物中の前記(b)成分十(c)成分100重量部に対する(b)のベルオキシド分解型オレフィン系プラスチックの量は10乃至50重量部、好ましくは20乃至40重量部の範囲にあるべきで、50重量部を越えるとゴム組成物(A)の柔軟性、溶融強力が劣り、好ましい発泡体が得られない。

一方(b)ベルオキシド分解型オレフィン系プラスチックが10重量部未満であると、組成物の耐熱性、流動性が損なわれ、本発明の発泡体の成形に適さなくなる。

次に本発明における(c)ベルオキシド非架橋型炭化水素系ゴム状物質とは、例えばポリイソブチレ

ン、ブチルゴム、プロピレン7.0モル%以上のプロピレン-エチレン共重合体ゴム、プロピレン-1-ブテン共重合体ゴム、アタクチツクボリプロピレン等の如く、ベルオキシドと混合し、加熱下に混練しても架橋せず、流動性が低下しない炭化水素系のゴム状物質をいう。これらのうちでは、ポリイソブチレンが性能および取扱上最も好ましい。なお本発明において架橋するとは、重合体をベルオキシドと熱反応させた際に生じる分解反応と架橋反応の競争反応において、架橋反応を多く生じる結果、重合体のみかけの分子量が増大する現象をいい、分解するとは分解反応が多い結果、重合体のみかけの分子量が減少する反応現象をいう。(c)の炭化水素系ゴム状物質とくにポリイソブチレンのムーニー粘度は6.0以下であることが組成物の流動性を改善する点で好ましい。(c)のゴム状物質の配合量は前記(a)成分+(b)成分100重量部に対し0乃至30重量部、好ましくは5.乃至15重量部の範囲で、上記範囲より多いと発泡体の耐熱性、引張特性が低下する等、処理された(a)のゴムの架橋度

特開昭54-112967(4)  
が過少である場合と同様の欠点をもたらす。

本発明における(d)転物油系軟化剤とは、通常ゴムをロール加工する際ゴムの分子間作用力を弱め、加工を容易にするとともにカーボンプラック、ホワイトカーボン等の分散を助けるあるいは加硫ゴムの硬さを低下せしめて柔軟性、弹性を増す目的で使用されている高沸点の石油留分で、パラフィン系、ナフテン系、あるいは芳香族系等に区別されているものである。本発明における(d)転物油系軟化剤の配合量は前記(a)成分+(b)成分100重量部に対し0乃至50重量部、好ましくは10乃至30重量部である。軟化剤の量が上記範囲を越えると、発泡体の耐熱性が低下する、あるいは軟化剤が溢出して外観を損う等このましからぬ影響を与えるようになる。(c)および/または(d)成分の(a)+(b)成分に対する割合は、(a)+(b)成分100重量部に対し5乃至50重量部、好ましくは20乃至40重量部の範囲である。(c)および/または(d)成分の量が5重量部未満であれば、本発明の目的とした十分な流動性改善効果が得られず、一方、50重量部を越

えると、発泡体の耐熱性、引張特性等の物性を低下さす。

本発明でゴムおよびプラスチックの架橋または分解に使用される有機ベルオキシドとしては、例えばジクミルベルオキシド、ジ-tert-ブチルベルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルベルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルベルオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルベルオキシ・イソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルベルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルベルオキシ)バレレート、ベンゾイルベルオキシド、p-クロロベンゾイルベルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルベルオキシド、tert-ブチルベルオキシベンゾエート、tert-ブチルベルベンゾエート、tert-ブチルベルオキシソプロピルカーボネート、ジアセチルベルオキシド、ラウロイルベルオキシド、tert-ブチルクミルベルオキシド等を挙げることができる。これらのうちでは、臭気性、スコーチ安定性の点で

2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルベルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルベルオキシソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルベルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンおよびn-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルベルオキシ)バレレートが好ましく、とくに1,3-ビス(tert-ブチルベルオキシソプロピル)ベンゼンが好ましい。

有機ベルオキシドの配合量は、被処理物100gに対し、0.0001乃至0.01モル、好ましくは0.0003乃至0.002モル、とくに0.0005乃至0.001モルの範囲にあるよう過ぶべきである。配合量0.0001モル未満であると、(d)成分のゴムの架橋度が少な過ぎる結果、発泡体の耐熱性、彈力性が劣り、かつ微細な気泡形成に必要な溶融強力が十分でなく、一方0.01モルを越えると、(d)成分のゴムの架橋度が増す結果、組成物全体の流動性が低下し、本発明の発泡体の成形に適さなくなる。

本発明では、(a)～(d)成分を前記有機ベルオキシ

ドの存在下で熱処理するに際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N,N,N,N-ジニトロソアニリン、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールブロバン-N,N,N-フェニレンジマレイミドの如きペルオキシド加硫助剤あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ボリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールブロバントリメタクリレート、アリルジメタクリレートの如き多官能性ビニルモノマーを配合することができる。このような化合物により、均一かつゆるやかな架橋反応が期待できる。とくに本発明においては上記化合物のうちではジビニルベンゼンを用いると、取扱いやすさ、前記被処理物の主成分たる(a)オレフィン系ゴムおよび(b)オレフィン系プラスチックへの相溶性が良好であり、かつ有機ペルオキシド可溶化作用を有するため、ペルオキシドの分散助剤として働くため、

熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性のバランスのとれた組成物が得られるため最も好ましい。本発明においてはこのような架橋助剤としては多官能性ビニルモノマーの配合量は、被処理物全体に対し好ましくは0.1乃至2重量%、とくに0.3乃至1重量%の範囲であり、2重量%を越えて配合すると、有機ペルオキシドの配合量が多い場合は、架橋反応が進む結果、ゴム組成物(W)の流動性が劣り、一方、有機ペルオキシドの配合量が少ないと未反応のモノマーとして、組成物中に存在し、組成物を加工成形する際の熱履歴により物性の変化を生じたりする。

本発明で用いる分解型発泡剤(B)としては、例えば公知の分解型発泡剤であるジエチルアゾジカルボキシレート、アゾジカルボンアマイド、アゾジカルボン酸バリウム、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドライド)、3,3'-ジスルホンヒドライドフェニルスルホン、N,N-ジニトロソベンタメチレンテトラミン等を挙げることができる。これらのうちでは、ゴム組成物の成形時の温

度との兼ね合いから、アゾジカルボンアマイドを用いるのが最も好ましい。分解型発泡剤(B)のゴム組成物(W)への配合量は、目的とする発泡体の発泡倍率によるが、通常ゴム組成物(W)1.00重量部に対し、0.01ないし5重量部、好ましくは0.1ないし2重量部配合される。

本発明の特徴は、発泡性組成物の原料であるゴム組成物(W)として、前記(a)～(c)および/または(d)成分を熱的に架橋して軽度に架橋されたものを用いたことにより該ゴム組成物(W)の流動性が(a)および(b)のみからなる程度に架橋されたゴム組成物に比して、はるかに流動性が良好であるため、射出成形、押出成形等各種成形方法を採用することができ、かつゴム組成物(W)の溶融特性が、発泡させた際微細な気泡を形成するに適していることを見出した点にある。

本発明で用いるゴム組成物(W)の代りに(a)および(b)のみからなる程度に架橋されたゴム組成物を用いた場合は、溶融伸びが不足するため、連続気泡となりやすく、一方、架橋しない、例えば軟質ガ

リオレフィン等では溶融強力が小さいため気泡が粗大なものとなる。

本発明の製造方法で原料として用いられる組成物は以上述べたゴム組成物(W)と分解型発泡剤(B)の他必要であれば、更に発泡助剤、湿润剤等を配合することができる。このような発泡助剤としては、例えばステアリン酸、ラウリン酸、サリチル酸等の有機酸系助剤、脂肪酸の亜鉛、カルシウム、鉛、バリウム塩等の金属塩系助剤、尿素系助剤等を挙げることができる。また湿润剤としては、DOP、DBP、DIDP、塩素化バラフィン、ポリブテン、流動バラフィン、グリセリン等を挙げることができる。

本発明で用いる組成物には、また公知の耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、充填剤、難燃剤、核剤、滑剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤等が含まれていてもよい。

本発明の方法で用いられる組成物には流動性およびゴム的性質を担わない範囲で配合される充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸カル

シウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ケイソク土、堿母粉、アスベスト、アルミナ、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、グラファイト、ガラス繊維、ガラス球、シリスパルーン、カーボン繊維等を挙げることができる。また着色剤としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、群青、紺青、アソ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等を配合することができる。耐熱安定剤としては、エノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フオスファイト系あるいはアミン系安定剤の如き公知の耐熱安定剤を使用することができる。

本発明で用いるゴム組成物(A)の製造方法としては、まず前記(a)～(d)の各成分を混合し、動的に熱処理する、すなわち溶融して混練する。混練装置としては、開放型のミキシングロールや非開放型のパンパリー-ミキサー、押出機、ニーダー、連続ミキサー等從来より公知のものを使用しうる。こ

れらのうちでは、非開放型の装置を用いるのが好ましく、窒素や炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で混練することが好ましい。混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度、通常150乃至280℃、好ましくは170乃至240℃で、1乃至20分、好ましくは5乃至10分間行えばよい。本発明において前記各成分を混合および混練する際の好ましい方法としては、前記(a)ペルオキシド架橋型オレフイン系共重合体ゴム、(b)ペルオキシド分解型オレフイン系プラスチック、更に(c)ペルオキシド非架橋型ゴム状物質および/または(d)動物油系軟化剤、滑剤を予め混合し、均一に混練後得られたペレットとジビニルベンゼンに溶解させた有機ペルオキシドおよび必要であれば、更に架橋助剤、加硫促進剤等をタンブラー型ブレンダー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等の公知の混合機で好ましくは50℃以下の温度で均一に混合し、次に前記所定の条件下で混練する方法を採用することが好ましい。

次に、以上の方法で得られたゴム組成物(A)と分

解型発泡剤(B)、および必要であれば更に発泡助剤、湿润剤等の配合物とを配合する。配合する際の方法としては、ゴム組成物(A)のペレットと分解性発泡剤(B)とをいつたんV型ブレンダー、タンブラー型ブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー等で混合後、必要であれば押出機、ミキシングロール、ニーダー、パンパリー-ミキサー等で混練する方法を挙げることができる。耐候安定剤、耐熱安定剤、老化防止剤、着色剤等は前記工程のいずれの段階において配合してもよい。以上述べた発泡性組成物から発泡成形品を得る方法としては、從来より低発泡成形品を得るために用いられるプレス成形、射出成形、押出成形、カレンダー成形等の各種の成形方法を採用することができる。プレス成形法により発泡体を製造する方法としては、例えば発泡性組成物のペレットをプレス成形機の加熱した金型内に装入し、型圧をかけながら、もしくは型圧をかけることなく、組成物を溶融後発泡せしめて発泡体を成形する方法により行うことができる。金型の温度は140℃ないし

250℃の範囲にあることが好ましい。射出成形法により発泡体を製造する方法としては、例えば前記した発泡性組成物を公知の射出成形機で加熱溶融した後、ノズル先端部で発泡せしめるようしたものを、金型内に射出し、成形する方法により行うことができる。射出時の樹脂温度は140℃ないし250℃の範囲が好ましい。押出成形法により発泡体を製造する方法としては、例えば発泡性組成物を押出機で溶融し、ダイから押出すとともに発泡させて成形する方法で行うことができる。押出時の樹脂温度は、140℃ないし250℃の範囲が好ましい。

本発明の製造方法により得られる熱可塑性エラストマー発泡体は、例えば射出成形により得られた発泡倍率1.1～1.3倍程度の超低発泡体は、外観および性能とも未発泡体とほとんど変わらないため、同様に使用することができる。そして、それにもかかわらず、発泡体としたことにより、肉厚製品の場合ひけの防止が容易である、軽量化される、成形サイクルが短縮される、コストダウンになる

等の利点を有する。また発泡倍率1.4～3倍程度の低発泡射出成形品の場合、スキン層が厚く、かつコア層が微細な気泡が形成されたものとなるため、製品の寸法精度が良く、外観も良好であり、かつ衝撃エネルギー吸収能、弾力性、吸音性等の点でゴムの型発泡、射出架橋発泡品に比べて優れている。一方、押出成形による発泡体は、軟質オレフィン系樹脂の如く、スキン層に脱泡痕を生じることがない点で優れている。

本発明の製造方法で得られた発泡体は、また(a)成分が部分架橋されているため、耐熱性、耐候性、引張特性、柔軟性および反撲弾性等のゴム的性質が優れている。本発明の方法で製造された熱可塑性エラストマー発泡体の用途としてはボディバネル、バンパー部品、サイドシールド、ステアリングホイール等の自動車部品、靴底、サンダル等の履物、電線被覆、コネクター、キャップ・プラグ等の電気部品、上水道、騒音防止壁などの土木資材、ゴルフクラブグリップ、野球バットグリップ、水泳用フイン、水中眼鏡等のレジャー用品、ガスケ

ット、防水布、ガーデンホース、ベルト等の雑品が考えられる。本発明の方法で製造された発泡体は、とくにバンパー部品の如く大型肉厚製品の用途に適している。

次に実施例を挙げて本発明につき更に詳しく述べる。なお、実施例における発泡体の成形および基本物性の評価は、下記の方法により行つた。

#### 〔試験方法〕

##### (1) 射出成形

下記の装置、条件で射出成形した。

成形機：ダイナメルター（名機製作所製）

成形温度：180°C

射出圧力：一次圧 1300kg/cm<sup>2</sup>

二次圧 700kg/cm<sup>2</sup>

射出圧力：最大

成形速度：90秒/1サイクル

ゲート：ダイレクトゲート

（ランド長さ10mm、巾10mm、厚さ3mm）

成形品：角板

（長さ300mm、巾180mm、厚さ15mm）

##### (2) 押出成形

下記の装置、条件でチューブを押出成形した。

成形機：40mmφ押出機（東芝機械製）

成形温度：160°C

ダイ：ストレートダイ

（ダイノコア = 12.5mm/10.0mm）

引取速度：10m/min

チューブの外径10mm

肉厚 2mm

##### (3) 基本物性

(1)の方法で射出成形によつて得た角板から試験片を切削し、次の方法により測定した。

発泡倍率：未発泡品の密度0.896g/cm<sup>3</sup>を成形品の見掛け密度で除した値を発泡倍率とした。

成形品外観：脱泡による表面の凹凸の有無について観察し、表面がほとんど平滑なものを5、表面の凹凸が散在するものを3、表面が脱泡

により著しく荒れているものを1とし、4は5と3の中間、2は3と1の中間の表面状態であることを示す。

引張強さ  
伸び  
加熱寸法変化 } JIS K 6767の方法に準じて  
} 行つた。

#### 実施例 1

エチレン含有率70モル%、沃素価15、ムーニー粘度ML<sub>1+4</sub>(100°C)60のエチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム(以下EPDMと略す)70重量部、メルトイインツクス(ASTM-D-1238-65T、230°C)13、密度0.91g/cm<sup>3</sup>のポリプロピレン(以下PPと略す)30重量部、およびナフテン系プロセスオイル(以下オイルと略す)10重量部とをバンパリーミキサーにより密閉容器中、180°Cで5分間混練した後ロールを通し、シートカッターによりペレットを製造した。(第1工程)

実施例 4

実施例 1において、オイルの配合量を 10 重量部から 30 重量部に変える以外は実施例 1 と同様に行つた。

実施例 5、6

ACA(I)の配合量をそれぞれ 0.5 重量部および 0.7 重量部とする以外は実施例 4 と同様に行つた。

実施例 7

実施例 1において、オイルの配合量を 10 重量部から 30 重量部に変え、PP の配合量を 30 重量部から 20 重量部に減らすとともに新たにポリイソブチレン(ピスタネックス MML-100: エツソ社製、以下 PIB と略す)を 10 重量部配合する以外は実施例 1 と同様に行つた。

実施例 8、9

ACA(I)の配合量をそれぞれ 0.5 重量部および 0.7 重量部とする以外は、実施例 7 と同様に行つた。

次に該ベレットと 1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン(以下ペルオキシド A と略す)0.3 重量部をジビニルベンゼン(以下 DVB と略す)0.5 重量部に溶解分散させた溶液とをタンブラープレンダーにより混合し、溶液をベレット表面に均一に付着させた。次いでこのベレットを押出機で窒素雰囲気下、210°C で押出した。  
(第 2 工程)

以上 の方法で得た熱可塑性エラストマー 100 重量部とアソジカルボンアマイド系発泡剤(商品名セルマイク CAP195、分解温度 150°C、以下 ACA(I) と略す)0.5 重量部とをタンブラープレンダーにより混合後、前記した方法により射出成形し、得られた発泡体の評価を行つた。

実施例 2、3

ACA(I)の配合量をそれぞれ 0.5 重量部および 0.7 重量部とする以外は実施例 1 と同様に行つた。

た。

以上、実施例 1～9 の結果を第 1 表に示す。

第 1 表

| 例    |          |                    | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 |
|------|----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 組成   | 熱可塑性ラスマー | EPDM               | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    |
|      | PP       | 重量部                | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 20    | 20    | 20    |
|      | PIB      |                    |       |       |       |       |       |       | 10    | 10    | 10    |
|      | オイル      |                    | 10    | 10    | 10    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
| 配合量  | 重量部      | 100                | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
|      | 発泡剤      | ACA(1)の配合量         | 0.3   | 0.5   | 0.7   | 0.3   | 0.5   | 0.7   | 0.3   | 0.5   | 0.7   |
| 評価結果 | 発泡倍率     | —                  | 1.19  | 1.40  | 1.60  | 1.21  | 1.40  | 1.73  | 1.22  | 1.44  | 1.76  |
|      | 成形品外観    | —                  | 5     | 4     | 3     | 5     | 5     | 4     | 5     | 5     | 4     |
|      | 平均気泡径    | μ                  | 350   | 200   | 100   | 380   | 250   | 150   | 350   | 200   | 100   |
|      | 気泡の均一性   | —                  | ○     | ◎     | ◎     | ○     | ◎     | ◎     | ○     | ◎     | ◎     |
|      | スキン層の厚さ  | mm                 | 1.5   | 1.2   | 1.0   | 1.4   | 1.1   | 0.9   | 1.5   | 1.2   | 1.0   |
|      | 引張強さ     | kg/cm <sup>2</sup> | 8.5   | 7.0   | 6.2   | 8.3   | 6.9   | 6.0   | 6.5   | 5.6   | 4.5   |
|      | 伸び       | %                  | 480   | 420   | 360   | 490   | 430   | 365   | 510   | 440   | 360   |
| 結果   | 加熱寸法変化   | %                  | 0.4   | 0.6   | 0.8   | 0.5   | 0.7   | 0.9   | 0.6   | 0.8   | 1.1   |

## 実施例 10~12

EPDMとPPの配合量をそれぞれ50重量部と50重量部に変える以外は実施例4~6と同様に行つた。

## 実施例 13~15

EPDMの代りにエチレン-プロピレン共重合体ゴム(エチレン含有率71モル%、沃素価0、ムニ-粘度ML<sub>1+4</sub>(100°C)6.0、以下EPRと略す)を用いる以外は実施例7~9と同様に行つた。

## 比較例 1~3

オイルを配合しない以外は実施例1~3と同様に行つた。

以上、実施例10~15、比較例1~3の結果を第2表に示す。

第 2 表

| 例    |                   |         | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 | 実施例 15 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------|-------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 組成   | 熱可塑性ラストマー         | E P D M | 5 0    | 5 0    | 5 0    | 7 0    | 7 0    | 7 0    | 7 0   | 7 0   | 7 0   |
|      | E P R             | 重錆部     | 5 0    | 5 0    | 5 0    | 2 0    | 2 0    | 2 0    | 3 0   | 3 0   | 3 0   |
|      | P P               |         |        |        |        | 1 0    | 1 0    | 1 0    |       |       |       |
|      | P I B             |         |        |        |        | 3 0    | 3 0    | 3 0    |       |       |       |
|      | オイル               |         |        |        |        | 5 0    | 5 0    | 5 0    |       |       |       |
|      | 配合量               | 重錆部     | 1 0 0  | 1 0 0  | 1 0 0  | 1 0 0  | 1 0 0  | 1 0 0  | 1 0 0 | 1 0 0 | 1 0 0 |
| 評価結果 | A O A (I) の発泡剤配合量 | 重錆部     | 0.3    | 0.5    | 0.7    | 0.3    | 0.5    | 0.7    | 0.3   | 0.5   | 0.7   |
|      | 発泡倍率              | —       | 1.1 0  | 1.2 9  | 1.5 0  | 1.1 9  | 1.4 2  | 1.6 6  | 1.0 3 | 1.0 5 | 1.1   |
|      | 成形品外観             | —       | 4      | 3      | 3      | 5      | 4      | 4      | 1     | 1     | 1     |
|      | 平均気泡径 $\mu$       | 4 5 0   | 3 5 0  | 3 0 0  | 3 6 0  | 2 2 0  | 1 3 0  | 3 5 0  | 2 5 0 | 2 0 0 |       |
|      | 気泡の均一性            | —       | △      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ×     | ×     | ×     |
|      | スキン層の厚さ $mm$      | 1.5     | 1.2    | 1.0    | 1.4    | 1.1    | 0.9    | —      | —     | —     | —     |
| 結果   | 引張強さ $kg/cm^2$    | 8 6     | 7 3    | 6 3    | 6 9    | 5 7    | 4 9    | 6 4    | 6 2   | 5 9   |       |
|      | 伸び %              | 5 0 0   | 4 6 0  | 3 7 0  | 4 9 0  | 4 1 0  | 3 5 0  | 3 7 0  | 3 6 5 | 3 4 5 |       |
|      | 加熱寸法変化 %          | 0.2     | 0.3    | 0.5    | 0.6    | 0.8    | 1.0    | 0.2    | 0.2   | 0.3   |       |

\* 測定不能

## 実施例 16～18

発泡剤として、A C A (I) 0.3 重量部の代りにアゾジカルボンアミド系発泡剤（商品名セルマイク C A P - 5 0 0、三協化成製、分解温度140°C、以下 A O A (I) と略す）をそれぞれ0.7、1.0、1.2重量部を配合し、成形温度を160°Cとする以外は、実施例4と同様に行つた。

## 実施例 19～21

発泡剤として、A C A (I) 0.3 重量部の代りにA C A (I)をそれぞれ0.7、1.0、1.2重量部配合し、成形温度を160°Cとする以外は実施例7と同様に行つた。

## 比較例 4～6

発泡剤として、A C A (I) 0.3 重量部の代りにA C A (I)をそれぞれ0.7、1.0、1.2重量部配合し、成形温度を160°Cとする以外は比較例1と同様に行つた。

以上、実施例16～21、比較例4～6の結果を第3表に示す。

第3表

| 例   |            |                    | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|-----|------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 組成  | 熱可塑性エラストマー | EPDM               | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70   | 70   | 70   |
|     | PP         | 重畳部                | 30    | 30    | 30    | 20    | 20    | 20    | 30   | 30   | 30   |
|     | PIB        |                    |       |       |       | 10    | 10    | 10    |      |      |      |
| 配合量 | オイル        | 重畳部                | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |      |      |      |
|     | 配合量        | 重畳部                | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100  | 100  |
| 成形  | 発泡剤        | AA(I)              | 0.7   | 1.0   | 1.2   | 0.7   | 1.0   | 1.2   | 0.7  | 1.0  | 1.2  |
|     | 配合量        | 重畳部                |       |       |       |       |       |       |      |      |      |
| 評価  | 発泡倍率       | —                  | 1.32  | 1.61  | 1.93  | 1.51  | 1.65  | 1.90  | 1.05 | 1.07 | 1.10 |
|     | 成形品外観      | —                  | 5     | 5     | 4     | 5     | 5     | 4     | 1    | 1    | 1    |
|     | 平均気泡径      | μ                  | 120   | 120   | 150   | 90    | 90    | 70    | 250  | 250  | 250  |
|     | 気泡の均一性     | —                  | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ××   | ××   | ××   |
|     | スキン層の厚さ    | mm                 | 1.2   | 1.0   | 0.9   | 1.1   | 0.9   | 0.7   | —    | —    | —    |
|     | 引張強さ       | kg/cm <sup>2</sup> | 8.2   | 6.1   | 4.5   | 6.1   | 5.1   | 4.0   | 6.6  | 6.3  | 6.0  |
|     | 伸び         | %                  | 460   | 350   | 210   | 470   | 410   | 200   | 380  | 370  | 345  |
| 結果  | 加熱寸法変化     | %                  | 0.5   | 0.8   | 1.1   | 0.7   | 0.9   | 1.1   | 0.2  | 0.3  | 0.5  |

\* 検定不能

## 実施例 22~24

実施例4と同様な方法で得た熱可塑性エラストマー100重量部およびAA(I)をそれぞれ0.7、1.0、1.2重量部とをタンブラーープレンダーにより混合後前記した方法により押出成形し、得られた発泡体の評価を行つた。

## 実施例 25~27

実施例7と同様な方法で得た熱可塑性エラストマーを用いる以外は実施例22~24と同様に行つた。

## 比較例 7~9

比較例1と同様な方法で得た熱可塑性エラストマーを用いる以外は実施例22~24と同様に行つた。

以上、実施例22~27、比較例7~9の結果を第4表に示す。

第 4 表

| 例      |            |         | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 |
|--------|------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| 組成     | 熱可塑性ラストマーI | E P D M | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70   | 70   | 70   |
|        |            | P P     | 30    | 30    | 30    | 20    | 20    | 20    | 30   | 30   | 30   |
|        |            | P I B   |       |       |       | 10    | 10    | 10    |      |      |      |
|        |            | オイル     | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |      |      |      |
| 評価結果   | 配合量        | 重量部     | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100  | 100  |
|        | 発泡剤        | 配合量     | 0.7   | 1.0   | 1.2   | 0.7   | 1.0   | 1.2   | 0.7  | 1.0  | 1.2  |
| 評価結果   | 発泡倍率       | —       | 1.25  | 1.50  | 1.63  | 1.3   | 1.55  | 1.65  | 1.05 | 1.09 | 1.03 |
|        | 成形品外観      | —       | 5     | 5     | 4     | 5     | 5     | 4     | 2    | 1    | 1    |
|        | 平均気泡径      | μ       | 120   | 120   | 150   | 90    | 90    | 70    | 250  | 250  | 250  |
|        | 気泡の均一性     | —       | ◎     | ◎     | ○     | ◎     | ◎     | ◎     | ×    | ×    | ×    |
| 加熱寸法変化 |            |         | %     | 0.9   | 2.2   | 3.7   | 0.9   | 2.4   | 3.8  | 0.2  | 0.2  |

特許出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山口和